

УДК 630\*86:547.992.3

*О. Ф. ГОРБУНОВА, С. А. ВЕРБИЦКАЯ, К. Г. БОГОЛИЦЫН*

Архангельский государственный технический университет

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ  
АЗОТНОКИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ  
НА ПОВЕДЕНИЕ ЛИГНИНА  
ПРИ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ**

Показано, что этанол в количестве 40 ... 50 % при азотнокислотно-щелочной обработке способствует увеличению выхода целлюлозной массы в случае использования гидроксидов натрия и аммония соответственно на 2 и 10 ... 15 %. Доля остаточного лигнина при изменении концентрации этанола от 0 до 40 ... 50 % варьируется от 1,2 до 4,6 ... 6,5 %.

It has been shown that ethanol in the amount of 40 ... 50 % at nitric acid-alkali treatment contributes to pulp yield increase in case of using sodium and ammonium hydroxides correspondingly by 2 and 10 ... 15 %. The share of residual lignin when changing the concentration of ethanol from 0 to 40 ... 50 % varies from 1,2 to 4,6 ... 6,5 %.

Лигнины, как выделенные, так и находящиеся в древесине, при взаимодействии с азотной кислотой приобретают способность растворяться в органических растворителях и щелочах. Обработка древесины разбавленными растворами азотной кислоты при температуре 80...90 °С ( I стадия) приводит к частичному растворению лигнина в кислом растворе. После обработки древесины водным раствором щелочи при температуре 80 °С ( II стадия ) лигнин переходит в раствор и получается светлая целлюлозная масса [ 3, 6, 8 ].

Цель данной работы – установить влияние продолжительности азотнокислотной обработки в водной и водно-этанольной средах на растворение лигнина и выход целлюлозы из древесины разных пород при использовании гидроксидов натрия и аммония в условиях двухстадийной делигнификации.

*Методика экспериментов*

Варки древесины проведены на установке, состоящей из круглодонной колбы с обратным холодильником, термометром и трубкой с краном на конце, погруженных в варочный раствор; циркуляционного перистальтического насоса 372С; двух поглотителей Дрекселя ( с водным раствором гидроксида натрия и 6 %-м пероксидом водорода), последовательно присоединенных к насосу ; водяной бани.

Делигнификацию проводили по двум схемам. По первой схеме воздушно-сухую древесину пропитывали азотной кислотой при температуре  $t = 60$  °С и варили ее в том же растворе при  $t = 90 \dots 95$  °С ; отделяли кислый раствор и обрабатывали оставшуюся древесную массу

гидроксидом натрия или аммония ( концентрация растворов 3 ... 5 %, жидкостный модуль  $M = 5$  ) при  $t = 80 \dots 85$  °С. По второй схеме использовали пропитку щепы водным или водно-этанольным раствором в течение 16 ... 18 ч при комнатной температуре. После отделения пропиточного раствора добавляли раствор азотной кислоты в количестве 35 ... 40 % от исходной древесины (  $M = 5$  ). Продолжали пропитку при  $t = 60$  °С в течение 1 ... 2 ч. Кислый раствор удаляли, щепу заливали соответствующим количеством дистиллированной воды или водно-этанольного раствора без кислоты и обрабатывали 2 ч при  $t = 90 \dots 95$  °С. После отделения кислого раствора добавляли гидроксид натрия или аммония ( концентрация 3 ... 5 % ) в воде или водно-этанольном растворе при  $t = 80 \dots 85$  °С в течение 1,0 ... 1,5 ч. По окончании обработки массу отделяли на фильтре от щелочного раствора, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, отжимали и высушивали на воздухе. Содержание лигнина в массе определяли сернокислотным методом по Комарову [9], растворенный лигнин и углеводы – по методике [6]. Опилки перед варкой пропитывали при комнатной температуре в течение 30 мин, затем нагревали указанное время в азотнокислотном растворе концентрацией 7,5 % и обрабатывали ( продолжительность 1 ч ) гидроксидом аммония ( концентрация 3 ... 5 % ) или натрия ( 2 % ) при  $M = 5$ .

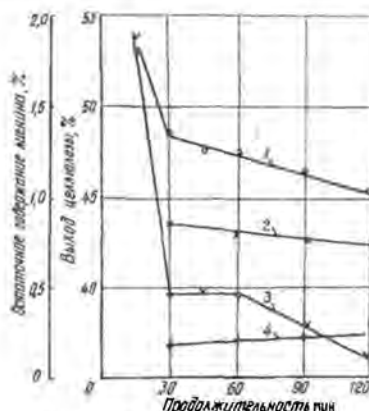
Лигнины I + II стадий получены осаждением щелочных отработанных растворов кислым маточным отработанным раствором с добавлением в некоторых случаях пропиточного раствора, если он отделялся. Лигнины II стадии выделены при осаждении соответствующих щелоков 2 н. HCl, лигнины I стадии – при охлаждении маточных растворов I стадии.

Функциональные группы лигнинов определены по методике [5], из них метоксильные – с использованием азота для отдувки метилиодида и аскарита в целях его очистки от иодистого водорода и иода ( наша модификация). Полярнографические исследования выполнены на полярнографе ПУ-1 в трехэлектродном переменноточковом режиме с принудительным отрывом ртутных капель. Индикаторным электродом служила ртутная капля ( время жизни 6 с, время задержки 1,1 с), электродом сравнения – хлорсеребряный электрод. В качестве фона использовали 0,05 н. раствор гидроксида лития. Цианид-ионы определены по методике [1].

#### *Обсуждение результатов*

Результаты исследования влияния продолжительности обработки березовых опилок азотной кислотой концентрацией 7,5 % на I стадии и гидроксидом натрия или аммония на II стадии представлены на рис.1. Как видно из полученных графиков, 30-минутная обработка азотной кислотой и гидроксидом аммония дает выход целлюлозы на 5 % больше, чем при использовании гидроксида натрия. Содержание остаточного лигнина в массе при этом несколько выше для  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( 0,91 % от древесины ), чем для NaOH ( 0,40 % ). Для достижения таких же показателей с  $\text{NH}_4\text{OH}$  потребовалась обработка с

Рис. 1. Влияние продолжительности обработки с азотной кислотой и вида гидроксида на выход целлюлозы (1, 2) и содержание остаточного лигнина (3, 4) при делигнификации березовых опилок. 1, 3 –  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; 2, 4 –  $\text{NaOH}$



азотной кислотой на I стадии в течение 90 мин. Выход целлюлозы повышался только на 3,0 % по сравнению с  $\text{NaOH}$ .

При использовании щепы стандартных размеров (2,5 x 2,0 см<sup>2</sup> при толщине 3 ... 4 мм) для получения целлюлозного материала необходимо проводить предварительную пропитку при  $t = 20 \dots 60$  °С в течение 2,0 ... 2,5 ч, а затем — варку при  $t = 90 \dots 95$  °С. При этом почти всегда часть целлюлозного материала оставалась в виде непровара, повторная обработка которого кислотой и щелочью давала целлюлозу с выходом 68 ... 70 %.

Выход целлюлозы (при использовании  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) составлял для ели и березы 45 ... 47 % от древесины. Однако, если выход непровара для березы не превышал 2,20 %, то для ели он составлял 4,18 ... 9,20 % (табл. 1). Содержание остаточного лигнина в массах от варки березовой щепы ниже (0,20 ... 0,50 %), чем еловой. Для ели существует возможность повышения выхода целлюлозной массы на 3 ... 5 % за счет повторных обработок непровара. Выход целлюлозы из осиновой щепы по сравнению с березовой в сопоставимых условиях на 3 % выше.

Использование схемы, включающей насыщение древесной щепы водой перед обработкой азотной кислотой, проведение азотнокислотной обработки (пропитки) при  $t = 60$  °С, замену кислого раствора водой, обработку при  $t = 90 \dots 95$  °С с остаточной кислотой, поглощенной древесиной, давало увеличение выхода еще на 1,2 ... 2,3 % (обработки 6 и 8 в табл. 1). Содержание остаточного лигнина при этом возрастало до 2,05 %.

Следует отметить, что в сопоставимых условиях делигнификации (даже при более низкой концентрации азотной кислоты на I стадии, но при использовании на II стадии гидроксида натрия) была получена более светлая целлюлозная масса, но с меньшим на 2,0 % выходом, чем с гидроксидом аммония. Применение вышеуказанной схемы обработки азотной кислотой позволило снизить концентрацию цианид-иона в 3 – 4 раза по сравнению с варками, проведенными в предыдущих исследованиях [1, 4]. Это можно объяснить как частичным удалением низкомолекулярных фенольных веществ с водным раствором, используемым для насыщения древесины, так и более низкой температурой обработки при применении растворов азотной кислоты большей концентрации.

Таблица 1

Влияние условий азотнокислотно-щелочной обработки на делигнификацию еловой,  
березовой и осиновой щепы

Поряд- ковый номер обра- ботки	Порода древесины	Условия обработки на I стадии	Выход целлюлозного остатка			Содержание остаточ- ного лигнина	
			Целлюлозная масса (факти- ческий / возмож- ный)	Непровар	Общий	в целлю- лозной массе	суммарное
1	Ель	$C_1 = 50,0; T_0 = 2,0$ $T_1 = 0,0; T_2 = 2,0$	45,60/51,85	9,20	54,80	1,340	3,180
2	Ель	$C_1 = 51,5; T_0 = 2,0$ $T_1 = 1,0; T_2 = 2,5$	46,94/50,20	4,80	51,74	0,920	1,880
3	Береза	$C_1 = 37,3; T_0 = 1,0$ $T_1 = 1,0; T_2 = 2,5$	47,05/47,90	1,20	48,25	0,500	0,710
4	Береза	$C_1 = 45,8; T_0 = 2,0$ $T_1 = 0,0; T_2 = 3,0$	45,27/46,75	2,18	47,50	0,200	0,600
5	Береза	$C_1 = 51,8; T_0 = 2,0$ $T_1 = 0,0; T_2 = 2,0$	45,04/45,04	0,00	45,04	0,200	0,200
6	Осина	$C_1 = 51,7; T_0 = 2,0$ $T_1 = 1,0; T_2 = 2,0$	48,55/49,50	2,00	50,55	0,007	0,470
7	Осина	$C_1 = 77,1; T_0 = 2,0$ $T_1 = 1,0; (слив \text{HNO}_3,добавка эквивалентно-го количества \text{H}_2\text{O});T_2 = 2,0; C_2 = 38,8$	49,70/51,23	2,25	51,95	0,350	0,800
8	Осина	$C_1 = 54,7; T_0 = 1,5;$ $T_1 = 1,0; (далее пункт 7);$ $T_2 = 2,0; C_2 = 19,3$	51,28/53,35	4,55	53,83	1,160	2,050

Примечания. 1.  $C_1$  и  $C_2$  – содержание  $\text{HNO}_3$  при загрузке и после пропитки, % от древесины;  $T_0$ ,  $T_1$  и  $T_2$  – продолжительность пропитки при температуре 20, 60 и 90 °C (варка), ч. 2. При обработке 4 загружено 200, в остальных – 20 г щепы в расчете на абс. сухую. 3. В обработках 1 – 7 использована возд.-сухая щепа, в 8 – пропитанная водой в течение 16...18 ч, вода слита, добавлено эквивалентное количество  $\text{HNO}_3$  необходимой концентрации. 4. На II стадии использован  $\text{NH}_4\text{OH}$ , кроме обработки 4. 5. Жидкостный модуль всех обработок 5.

Таблица 2

## Влияние концентрации этанола и вида гидроксида на делигнификацию осинового щепы

Объемная концентрация этанола, %	NaOH					NH <sub>4</sub> OH					Увеличение выхода при использовании NH <sub>4</sub> OH по сравнению с NaOH
	Выход целлюлозного остатка			Содержание остаточного лигнина		Выход целлюлозного остатка			Содержание остаточного лигнина		
	Целлюлозная масса	Непровар	Общий	в целлюлозной массе	суммарное	Целлюлозная масса	Непровар	Общий	в целлюлозной массе	суммарное	
% от исходной древесины											
0	49,25	0,84	50,10	0,34	0,50	53,30	4,55	57,83	1,16	2,09	5,12
	49,82					56,40					6,58
5	49,72	1,68	51,40	0,83	1,17	-	-	-	-	-	-
	50,86					-					-
10	47,34	2,61	49,95	0,83	1,36	52,15	7,10	59,25	2,75	4,20	4,81
	49,11					57,00					7,87
20	48,50	3,35	51,85	0,70	1,36	-	-	-	-	-	-
	50,78					-					-
30	51,50	1,40	52,90	0,39	0,67	-	-	-	-	-	-
	52,44					-					-
40	50,50	1,31	52,97	0,40	0,67	60,93	5,98	66,91	3,38	4,60	10,43
	52,20					65,00					12,03
50	51,82	2,55	55,40	0,91	1,43	66,90	4,48	71,40	5,59	6,50	15,09
	54,20					69,95					15,75

Примечание. На обработку загружено по 10 г щепы в расчете на абс. сухую древесину. В числителе приведены фактические значения, в знаменателе – возможные.

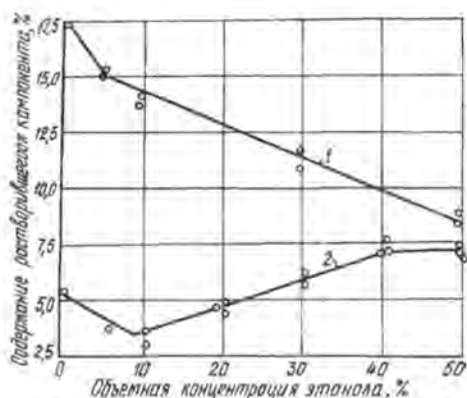


Рис. 2. Влияние концентрации этанола на растворение углеводов (1) и лигнина (2) в азотнокислотном растворе при обработке осинового щепы (I стадия)

При исследовании влияния водно-этанольной среды использовали условия, благоприятные для растворения лигнина в водной среде: щепу насыщали водой при водной варке или водно-этанольным раствором при водно-этанольной варке.

Объемную концентрацию спирта в растворах азотной кислоты варьировали от 0 до 5 ... 50 %. Влияние концентрации этанола на растворение лигнина и углеводов в азотнокислотном растворе представлено на рис. 2. Из полученных данных следует, что количество растворившегося в данных условиях лигнина колеблется от 5,5 (0,0 % спирта) до 6,5 ... 7,8 % (40 ... 50 % спирта), а количество растворившихся углеводов снижается от 17,6 (0,0 % спирта) до 8,5 ... 9,0 % (50 % спирта), что, по-видимому, можно объяснить свойствами спирта как органического растворителя. После II стадии обработки (10...20 % спирта) выход целлюлозной массы снижается до 47,3 ... 48,5 %. Увеличение концентрации спирта до 30 ... 50 % приводит к возрастанию выхода целлюлозной массы до 50,5 ... 51,8 % при некотором увеличении выхода непровара (3,35 %, табл. 2). Применение гидроксида аммония в водно-этанольной среде при концентрации этанола 40 ... 50 % дает увеличение выхода целлюлозной массы на 10 ... 15 % по сравнению с гидроксидом натрия, в то время как в водной среде в тех же условиях увеличение составляет 4,0 %. При невысокой концентрации спирта (0 ... 10 %) увеличение выхода целлюлозной массы с гидроксидом аммония не превышает 4,0 ... 4,8 %, значительно повышается выход непровара (6,00 ... 7,00 %). Получаемая целлюлозная масса имела более темный цвет и высокое содержание лигнина (4,6 ... 6,5 % от древесины), особенно при концентрации этанола 40 ... 50 %.

С увеличением концентрации этанола при азотнокислотной обработке в водно-этанольной среде определяемое количество цианид-иона снижалось от 0,12 ... 0,15 (концентрация спирта 10 %) до 0,05 % (40...50 %). В водной среде этот показатель равен 0,32 ... 0,37 %. Такую разницу можно объяснить вторичными реакциями синильной кислоты или цианид-иона с карбонилсодержащими продуктами окисления этилового спирта, об образовании которых свидетельствовало потемнение щелочного поглотительного раствора, используемого для отделения летучих продуктов, и присутствие на полярограммах волн, кото-

рые могли быть ответственными за восстановление альдегидов (-1,40 ... -1,65 В) [7].

Функциональный состав лигнинов, полученных из древесины, после обработки 7 ... 10 %-й азотной кислотой и гидроксидом натрия или аммония, представлен в табл. 3, из данных которой следует, что в условиях делигнификации древесины, даже при повышенной температуре (80 ... 95 °С), лигнин деметилируется и окисляется в меньшей степени, чем предварительно выделенные лигнины после их обработки при комнатной температуре 30 ... 40 %-й азотной кислотой [2]. Из данных табл. 3 также следует, что лигнины хвойной древесины подвергаются деметилированию в меньшей степени, чем лиственные, исходя из первоначально более высокого содержания в них метоксильных групп.

Таблица 3

Химический состав лигнинов после азотнокислотно-щелочных обработок

Порода древесины	Объемная концентрация этанола, %	Содержание функциональных групп, %				Гидроксид на II стадии	Стадия	Примечание
		ОСН <sub>3</sub>	СООН	С-О	ОН <sub>фен</sub>			
Осина	0	9,80	2,70	3,32	1,65	NH <sub>4</sub> OH	I+II	Обработка с заменой кислоты водой
»	0	6,80	3,02	3,85	2,32	»	I+II	Без замены кислоты
»	0	7,50	7,40	6,93	2,00	-	I	»
»	0	5,60	4,70	3,80	0,90	NaOH	II	»
Береза	0	6,40	..	4,90	...	NH <sub>4</sub> OH	I+II	»
»	0	8,30	...	...	...	-	I	»
»	0	8,70	3,84	3,30	1,24	NH <sub>4</sub> OH	II	»
Ель	0	7,90	3,50	4,00	2,35	»	I+II	»
»	0	7,50	...	...	...	-	I	»
»	0	9,20	4,60	2,80	1,60	NH <sub>4</sub> OH	II	»
Осина	0	12,32	4,60	3,00	1,30	NaOH	II	Насыщение с заменой кислоты
»	5	13,20	3,60	...	1,25	»	II	»
»	20	14,00	3,32	3,04	1,38	»	II	»
»	30	13,62	3,55	3,66	1,55	»	II	»
»	40	13,32	4,05	3,08	1,55	»	II	»
»	50	14,98	3,73	3,37	1,38	»	II	»
»	50	11,70	2,76	...	1,31	NH <sub>4</sub> OH	II	»
»	0...50	11,43	7,20	5,32	2,10	-	I	
»	50*	11,45	7,35	...	1,12	-	I	Без замены кислоты
»	50*	9,91	3,84	4,86	1,16	NH <sub>4</sub> OH	II	»
»	50*	10,15	4,95	4,62	1,30	NaOH	II	»
»	50	11,10	4,65	4,08	1,12	»	II	»

\* После I стадии масса высушена.

В присутствии этанола (концентрация 5 ... 50 %) лигнины, выделенные из щелочных растворов на II стадии, имели больше метоксильных групп (13,30 ... 14,98 %) по сравнению с варкой в водной среде (12,30 %), а содержание СО- и СООН-групп соответствовало условиям обработки (табл. 3). Более низкое содержание метоксильных (три последних образца, табл. 3) и более высокое карбонильных и катексильных групп имели образцы лигнина без предварительной бромной кислотной пропитки и обработки при высоких концентрациях азотной кислоты и температуре 90 ... 95 °С в водно-этанольной среде (табл. 4), т. е. без замены после пропитки при  $t = 60$  °С азотнокислотного раствора чистым растворителем (50 %-й водно-этанольный раствор).

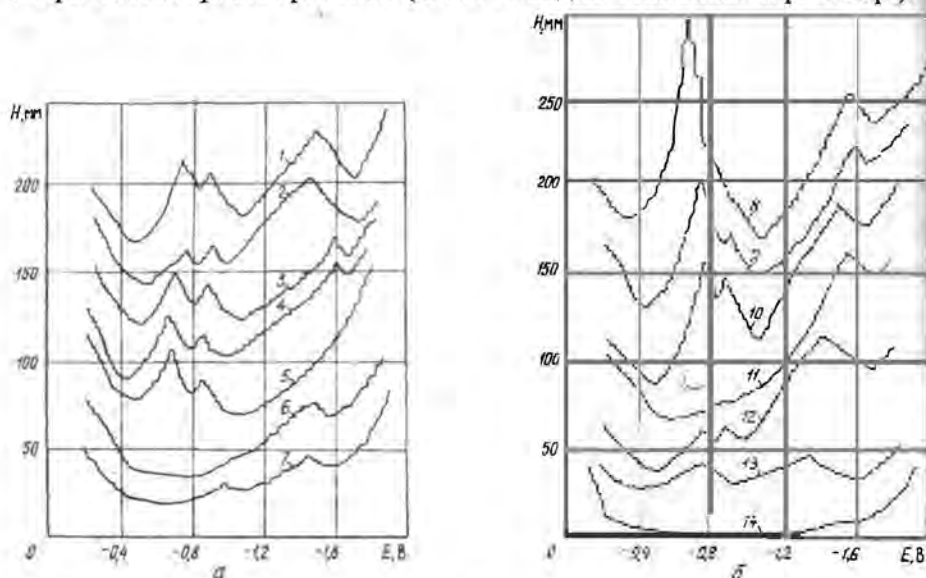


Рис. 3. Полярограммы (фон – 0,05 М гидроксид лития (14)) маточных (1 - 3, 6, 7) и пропиточных (4, 5) растворов (а) и выделенных лигнинов (8 - 14) (б) после обработки осинового щепы азотной кислотной на I стадии (3 - 5, 8 - 10) и гидроксидом на II стадии (1, 2, 6, 7, 11 - 13) при концентрации лигнина в ячейке 0,04 (3 - 5); 0,10 (2, 6, 7); 0,15 (8); 0,16 (1) 0,30 мг/мл (9 - 14) и концентрации этанола в растворе 0 (1, 8, 13) 10 (3, 5, 7); 30 (4, 6); 40 (2); 50 (9, 11, 12); 0...50 (10): 1, 2, 12 -  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; 6, 7, 11, 13 -  $\text{NaOH}$ ; 3 - температура 90 °С; 4, 5 - 60 °С

Ранее проведенные исследования пронитрованных лигнинов после азотнокислотной варки [4] и модельных соединений [7] показали, что нитрогруппы ароматических соединений имеют характерные полярографические волны в области  $-0,6 \dots -0,9$  В. Лигнины, полученные как из азотнокислотных растворов после I стадии обработки, так и из щелочных растворов после II стадии с гидроксидами натрия или аммония при использовании водной среды, дают волны заметной величины в этой области. Полярограммы лигнинов из щелоков II стадии после обработки в водно-этанольной среде почти не имеют волн в указанной области (рис. 3, а, кривые 5 - 7, 11), что указывает на отсутствие нитрогрупп в лигнинах II стадии. В то же время лигнины I стадии дают соответствующие волны в этой области.



Таблица 4

Результаты азотнокислотно-щелочной делигнификации осинового щепы с промежуточным выделением целлюлозной массы после I стадии в водно-этанольной среде (концентрация этанола 50 %)

Порядковый номер обработки	Выход целлюлозной массы, % от древесины		Содержание остаточного лигнина** в целлюлозной массе		Выход целлюлозного остатка		Содержание растворенных компонентов***				Примечание
							Углероды	Лигнин		Всего	
	I	II	I	II							
1	79,09*	54,66	$\frac{5,15}{4,02}$	$\frac{1,14}{0,62}$	56,78	3,13	20,00	12,14	8,10	20,24	Обработка водным NaOH
2	74,65*	48,52	$\frac{5,21}{4,36}$	$\frac{0,62}{0,13}$	50,30	2,61	15,60	11,31	8,28	19,59	Обработка водно-этанольным NaOH (концентрация этанола 50 %)
3	...	47,86	...	$\frac{0,37}{0,18}$	50,32	3,64	16,00	8,71	12,32	21,32	Обработка водным NaOH

\* После I стадии целлюлозная масса промыта и высушена.

\*\* Определено в процентах от целлюлозной массы (числитель) и от древесины (знаменатель).

\*\*\* Определено суммированием данных для маточных растворов, спиртовой и водной промывок.

Наиболее вероятно, что в присутствии спирта нитруется лигнин, предварительно перешедший в азотнокислотный раствор, а оставшийся в древесной массе и более высокомолекулярный лигнин, в дальнейшем переходящий в щелочной раствор, в основном подвергается гидролизу и окислению, в меньшей степени – деметилированию и нитрованию. По-видимому, водно-этанольная сольватная оболочка, образующаяся при пропитке древесины, затрудняет проникновение нитрующего агента к структурным элементам лигнина.

### Выводы

1. На степень растворения лигнина в процессе азотнокислотно-щелочных обработок при получении целлюлозного материала большое влияние оказывает состояние древесины (воздушно-сухая щепка или насыщенная водой) и температура обработки при более высокой концентрации кислоты.

2. Присутствие этанола (объемная концентрация 40 ... 50 %) в растворах при использовании во II стадии гидроксидов натрия и аммония дает соответственно увеличение выхода на 2,0 и 10,0...15,0 %; при концентрации этанола 0,0...10 % выход возрастает на 4,0...4,8 %. При использовании гидроксида аммония содержание остаточного лигнина в целлюлозной массе увеличивается с 1,16 (водная среда) до 4,60 ... 6,50 % (водно-этанольная среда, 40 ... 50 % этанола).

3. Лигнины, перешедшие в кислые и щелочные растворы, содержат нитрогруппы, значительно окислены и деметилированы, причем лигнины лиственной древесины деметилированы в большей степени. Лигнины, экстрагируемые щелочным раствором, после обработок азотной кислотой в водно-этанольной среде деметилированы и пронитрованы меньше, чем лигнины, полученные после обработок в водной среде.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Горбунова О.Ф., Асютченко Л.В., Богомолов Б.Д. Полярографическое определение цианид-ионов // Лесн. журн. - 1992. - № 6. - С. 80 - 84. - (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Горбунова О.Ф., Боголицына Г.М., Коробова Е.Н. Исследование нитролигнинов // Лесн. журн. - 1990. - № 6. - С. 99-103. - (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Горбунова О.Ф., Боголицына Г.М., Кочергина Г.Г. О делигнификации с азотной кислотой // Лесн. журн. - 1991. - № 3. - С. 89-95. - (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Горбунова О.Ф., Вербицкая С.А., Герасимова Л.В. Исследование образования цианид-ионов на модельных соединениях в условиях азотнокислотной делигнификации древесины // Лесн. журн. - 1993. - № 2-3. - С. 179-184. - (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Телышева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. - Рига: Зинатне, 1975. - 173 с. [6]. Исследование лигноуглеводного состава щелоков при азотнокислотно-аммиачных обработках древесины/ О.Ф. Горбунова, В.А. Пивоварова, В.П. Чертовская, С.А. Вербицкая // Лесн. журн. - 1993. - № 2-3. - С. 137-142. - (Изв. высш. учеб. заведений). [7]. Исследование образования вторичных продуктов при концентрировании азотнокислотных щелоков/ О.Ф. Горбунова, В.П. Чертовская, В.А. Пивоварова и др. // Лесн. журн. - 1993. - № 2-3. - С. 142-147. - (Изв. высш. учеб. заведений).